

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

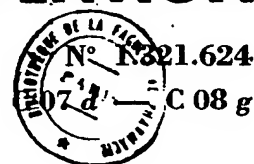
SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 888.012

Classification internationale :

**Procédé de production d'amino-s-triazines et particulièrement leurs polymères.**

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 14 février 1962, à 15<sup>h</sup> 4<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 février 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 12 de 1963.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 14 février 1961, sous le n° 5.444/1961, au nom de la demanderesse.)

La présente invention se rapporte à un procédé de production d'amino-s-triazines et particulièrement de polymères dérivés de ces amino-s-triazines.

Selon cette invention, un procédé de production d'amino-s-triazines est caractérisé par le fait que l'on fait réagir de l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire avec une s-triazine portant, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle s-triazinique, un ou plusieurs groupes ayant pour formule  $-SH$ ,  $-SR^1$ , ou  $-O Ar^1$ , dans lesquels  $R^1$  est un groupe hydrocarboné ou hydrocarboné portant des substituants et  $Ar^1$  est un groupe aryle portant un ou des substituants.

Les groupes de formule  $-SH$ ,  $-SR^1$ , et  $-O Ar^1$  sont désignés dans ce qui suit par « groupes réactifs ». Les groupes réactifs, dans toute s-triazine utilisée comme réactif dans le procédé de l'invention, peuvent être identiques ou différents. La formation d'une amino-s-triazine par le procédé de l'invention est accompagnée de l'élimination d'hydrogène sulfuré, d'un mercaptan  $R^1SH$  (par exemple d'un alkyl- ou d'un aryl-mercaptan) ou d'un phénol portant des substituants.

Dans celle des formes de l'invention dans laquelle la s-triazine servant de produit de départ porte, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle s-triazinique, un ou plusieurs groupes de formule  $-SR^1$ , ce groupe  $-SR^1$  est de préférence un groupe alkylthio, cycloalkylthio, aralkylthio ou arylthio, et de préférence encore un groupe arylthio portant ou non des substituants, les substituants, s'il y en a, étant un ou plusieurs groupes alkyle (particulièrement alkyle inférieur renfermant jusqu'à 6 atomes de carbone), ou de l'halogène difficilement remplaçable (particulièrement du fluor, du chlore ou du brome). Il est commode que  $-SR^1$  soit un groupe phénylthio.

Dans une autre forme de l'invention, la s-triazine porte, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle de la s-triazine, un ou plusieurs groupes de

formule  $-O Ar^1$ , et le groupe aryle  $Ar^1$  porte de préférence comme substituants un ou plusieurs groupes alkyle (particulièrement alkyle inférieur renfermant jusqu'à 6 atomes de carbone), ou de l'halogène difficilement remplaçable (particulièrement du fluor, du chlore ou du brome). Il convient parfaitement que le groupe  $Ar^1$  soit un groupe métacrésyle ou 2 : 4-dichlorophényle.

La s-triazine servant de réactif peut renfermer, en plus d'un ou de plusieurs groupes réactifs tels qu'ils ont été définis ci-avant, d'autres atomes ou groupes qui peuvent être par exemple  $H$ ,  $R$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_1R_2$ ,  $-OH$ ,  $-OR_1$ ,  $-NHCOR$ , ou  $-NHSO_2R$ , dans lesquels  $R$ ,  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupes hydrocarbonés ou hydrocarbonés portant des substituants.

Dans une forme importante de l'invention, on utilise des réactifs bifonctionnels. Dans cette forme de l'invention, l'amine peut par exemple renfermer deux groupes amino primaires ou secondaires, et la s-triazine peut par exemple comprendre deux groupes réactifs tels qu'ils ont été définis plus haut. On peut par exemple faire réagir une s-triazine difonctionnelle de ce genre avec une arylènediamine ou avec une alkylènediamine inférieure, comme par exemple l'hexaméthylène-diamine ou avec une diamino-s-triazine, ou avec de l'ammoniac ou avec une amine primaire, dans des conditions telles que deux atomes d'hydrogène de l'ammoniac ou de l'amine réagissent. Dans une variante de cette forme de l'invention, on utilise comme matière de départ une s-triazine renfermant par exemple un groupe amine primaire ou secondaire et un des groupes réactifs. Le produit de cette forme du procédé de l'invention renferme un certain nombre de motifs enchaînés et il peut renfermer un nombre suffisant de ces motifs pour donner un produit ayant les propriétés d'un polymère linéaire. Il entre dans le cadre de cette invention de faire réagir ensemble un mélange d'amines, renfermant divers nombres de groupes amino primaires et/ou secon-

[1.321.624]

daïres, et de triazines renfermant divers nombres de groupes réactifs tels qu'ils ont été définis plus haut. Comme exemple d'un tel mélange de réaction, on peut citer un mélange principalement composé d'une s-triazine difonctionnelle, par exemple de 2-amino-4-phénylthio-6-phényl-s-triazine, mais renfermant une faible quantité de s-triazine trifonctionnelle, comme par exemple de 2 : 4 : 6-triamino-s-triazine (mélatrine), qui, dans les conditions de formation d'un polymère, a pour effet de réifier le polymère formé à partir des constituants difonctionnels du mélange de réaction. Comme autre exemple encore, il peut y avoir, avec les mêmes constituants difonctionnels, une petite quantité de s-triazine monofonctionnelle, dans le but de restreindre l'augmentation de poids moléculaire du polymère formé à partir des constituants difonctionnels.

Ainsi cette invention apporte un procédé de production d'une amino-s-triazine, caractérisé par le fait que l'on fait réagir une ou plusieurs amines de formule  $\text{AHN-D}(\text{NHA})_m$ , dans laquelle  $m$  est au moins égal à 1, A est un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique portant ou non des substituants, les groupes A étant au choix identiques ou différents, et D est un radical hydrocarboné ou hétérocyclique de valence  $m + 1$  portant ou non des substituants, avec une s-triazine portant, reliés aux atomes de carbone du cycle de la s-triazine, au moins deux groupes  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^1$  ou  $-\text{O Ar}^1$ , dans lesquels  $\text{R}^1$  et  $\text{Ar}^1$  sont tels qu'ils ont été définis plus haut. Dans ce procédé, l'amine porte de préférence deux groupes amine primaires ou secondaires. La s-triazine porte de préférence, reliés à des atomes de carbone, deux groupes  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^1$  ou  $-\text{O Ar}^1$ .

Le présent procédé est particulièrement utile pour la production de composés répondant à la formule (I) du tableau annexé, dans laquelle  $m$ , A et D sont tels qu'ils ont été définis plus haut, X représente H, R,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}_1$ ,  $-\text{NHCOR}$  ou  $-\text{NHSO}_2\text{R}$ , dans lesquels R,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des groupes hydrocarbonés portant ou non des substituants, et Y représente  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^1$  ou  $-\text{O Ar}^1$ , dans lesquels  $\text{R}^1$  et  $\text{Ar}^1$  sont tels qu'ils ont été définis plus haut. Les formes préférées de ces composés sont décrites ci-dessous.

Une forme de réalisation particulière de la présente invention est constituée par un procédé de production d'un polymère, procédé consistant à faire réagir un composé répondant à la formule I, dans laquelle A, D,  $m$ , X et Y sont tels qu'ils ont été définis plus haut, avec lui-même ou avec un ou plusieurs autres composés répondant à la formule I.

Il entre dans le cadre de cette invention de produire un polymère en un seul stade, en faisant réagir, dans des conditions de formation d'un polymère telles qu'elles sont décrites ci-après, une ou plusieurs amines de formule  $\text{AHN-D}(\text{NHA})_m$  avec

une ou plusieurs triazines ayant la formule (II) du tableau annexé, dans laquelle  $\text{X}^1$  est le même que Y ou que X, X et Y étant tels qu'ils ont été définis plus haut. Dans ce procédé, le composé de formule I, bien qu'initialement formé, n'est pas isolé et on l'amène à se condenser *in situ* avec lui-même.

Le polymère résultant comprend une succession de motifs périodiques répondant à la formule (III) du tableau annexé, où A, D,  $m$  et X sont tels qu'ils ont été définis plus haut.

Dans l'amine de formule  $\text{AHN-D}(\text{NHA})_m$ , dans les composés répondant aux formules (I) et (III), et dans les polymères obtenus à partir de ces composés, les groupes A et D peuvent, s'ils portent des substituants, porter des substituants, qui ne gênent pas, comme par exemple de l'halogène non réactif (par exemple du fluor ou du chlore aromatiquement lié), ou des groupes éther qui peuvent être intralinières. De préférence,  $m$  est égal à 1, c'est-à-dire que D est de préférence un radical divalent, et en conséquence, comme exemples d'amines que l'on peut utiliser, on peut citer des alkylène-diamines ayant pour formule  $(\text{CH}_2)_n(\text{NHA})_2$ , dans laquelle  $n$  vaut de 2 à 10, par exemple l'éthylène-diamine, la triméthylène-diamine, la tétraméthylène-diamine, l'hexaméthylène-diamine et la décaméthylène-diamine, ainsi que des arylènediamines portant ou non des substituants, comme par exemple la paraphénylène-diamine, la métaphénylène-diamine et des diamines aromatiques portant des substituants, comme on les a décrites dans la demande en instance de brevet britannique, au nom de la demanderesse, n° 9.811: 61 du 17 mars 1961, intitulée : «s-triazines». On peut également utiliser des amines dans lesquelles le groupe D de l'amine est un ou plusieurs noyaux s-triaziniques, par exemple la 2 : 4-diamino-s-triazine, la 2 : 4-diamino-6-phényl-s-triazine, la 2 : 4-diamino-6-trifluorométhyl-s-triazine et la 2 : 4-diamino-6-hydroxy-s-triazine. Il est comode que A soit de l'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur ayant jusqu'à 6 atomes de carbone et par exemple un radical méthyle ou bien un radical phénylie.

Le procédé de production d'un polymère, en utilisant une amine dans laquelle D est constitué par un ou plusieurs noyaux s-triaziniques, c'est-à-dire un procédé dans lequel l'amine est une s-triazine portant au moins un groupe amino primaire ou secondaire, chacun de ces groupes étant relié à un atome de carbone d'un cycle s-triazinique, constitue une importante caractéristique de l'invention. En particulier, dans cet aspect caractéristique, l'invention fournit deux procédés de production d'un polymère, à savoir :

A. En faisant réagir un composé répondant à la formule générale (IV) du tableau annexé, dans laquelle A, X et Y sont tels qu'ils ont été définis ci-dessus, avec lui-même ou avec un ou plusieurs

autres composés répondant à la même formule générale ; et,

B. En faisant réagir au moins un composé répondant à la formule (II) du tableau annexé, avec au moins un composé répondant à la formule (V) du tableau annexé, dans lesquelles A, X et Y sont tels qu'ils ont été définis ci-dessus.

Dans les triazines servant de réactifs et dans leurs polymères, si le symbole X représente H, R ou  $OR_1$ ,  $R_1$  est de préférence un groupe alkyle comprenant jusqu'à 6 atomes de carbone, et R est de préférence un groupe hydrocarboné aliphatique, particulièrement un groupe alkyle renfermant jusqu'à 6 atomes de carbone, comme par exemple un groupe méthyle, ou un groupe aryle tel que par exemple phényle, ou un groupe hydrocarboné halogéné comme un groupe hydrocarboné fluoré et par exemple le groupe trifluorométhyle.

Comme exemples de réactifs s-triaziniques dont on peut se servir dans le procédé de cette invention, on peut citer la 2 : 4-di-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine, la 2 : 4-di-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine, la 2 : 4-phénylthio-6-phényl-s-triazine, la 2-amino-4-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine, la 2-amino-4-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine, la 2-amino-4-parabromophénoxy-6-phényl-s-triazine, la 2-amino-4-phénylthio-6-phényl-s-triazine. On croit que ces composés sont nouveaux et ils sont décrits ci-après. Comme exemples d'autres réactifs s-triaziniques auxquels on peut avoir recours, on peut citer la 2 : 4-dimercapto-6-phényl-s-triazine et la 2 : 4-dimercapto-6-hydroxy-s-triazine.

Celle des formes de l'invention, dans laquelle la s-triazine servant de produit de départ est une triazine dans laquelle le ou les groupes réactifs présents est (ou sont) des groupes -SH, est particulièrement applicable à la production d'un composé selon la formule (I) du tableau annexé, dans laquelle X représente OH, car on peut obtenir des hydroxy-mercaptop-triazines d'une manière relativement aisée. En particulier, la réaction de la 2 : 4-dimercapto-6-hydroxy-s-triazine avec une amine ayant pour formule  $AHN-D (-NHA)_m$  fournit un procédé de fabrication de nouveaux polymères renfermant le motif 6-hydroxy-s-triazine, c'est-à-dire de polymères selon la formule (III) du tableau annexé, dans lesquels X représente OH. Un exemple est le polymère ayant comme motif périodique celui représenté par la formule (VI) du tableau annexé. Ces nouveaux polymères sont précieux pour fabriquer des articles à utiliser dans des machines et des procédés dans lesquels on opère à température élevée.

Lorsque l'on applique le procédé de cette invention pour produire un polymère, en partant d'un mélange d'une triazine conforme à la formule (II) du tableau annexé et d'une amine ayant pour formule  $AHN-D (-NHA)_m$ , l'un ou l'autre de ces deux réactifs peut se trouver présent en excès, mais

on préfère que l'excès de l'un ou l'autre réactif soit peu important et qu'il ne dépasse par exemple pas 1 %. D'une manière générale, lorsque l'amine se trouve en excès, le polymère résultant renferme des groupes amino terminaux primaires ou secondaires. Lorsque la s-triazine servant de réactif se trouve en excès, le polymère résultant a des groupes terminaux -SH, -SR<sup>1</sup>, ou bien -O Ar<sup>1</sup> si le réactif amine porte seulement des groupes amine secondaires. Si l'amine servant de réactif porte un ou plusieurs groupes amine primaire, les deux atomes d'hydrogène reliés à l'azote peuvent prendre part à la réaction avec la s-triazine servant de réactif, de telle sorte qu'il en résulte un polymère à chaîne ramifiée. La tendance à la ramification de la chaîne du polymère semble être d'autant plus grande que l'amine est plus basique.

On devrait mettre en œuvre le procédé de cette invention en phase liquide, mais on peut, sinon, le mettre en œuvre dans diverses conditions de réaction. La température requise dépend principalement de la basicité de l'amine, de la réactivité du groupe -SH, -SR<sup>1</sup> ou -O Ar<sup>1</sup> et du point jusqu'où il faut pousser la réaction lorsqu'on utilise des réactifs polyfonctionnels. La réaction donnant des amino-s-triazines non polymères, répondant par exemple à la formule (I) du tableau annexé, se produit à des températures s'élevant jusqu'à 100 °C environ. Pour former des polymères, il est habituellement nécessaire que les températures soient plus élevées, par exemple au-dessus de 150 °C (lorsque de l'hydrogène sulfuré doit être éliminé par réaction avec une diamine aliphatique primaire) et comprises entre 200° et 300 °C (lorsqu'il doit y avoir élimination d'un phénol ou d'un thiophénol). Le choix de températures appropriées est illustré dans les exemples suivants et il ne présente pas de difficultés pour des personnes spécialisées dans la fabrication de polymères de condensation. Pour la formation du polymère, les conditions doivent être de préférence telles que les composés éliminés soient évacués du système à mesure que la réaction s'effectue ; et il est commode de maintenir le mélange des réactifs à une température élevée, ou de les dissoudre dans un liquide de point d'ébullition convenablement élevé et de les chauffer, ou de les chauffer dans un liquide qui agit comme milieu de transmission de chaleur. Pour faciliter le départ des composés éliminés, on peut faire passer un courant de gaz inerte dans le récipient de réaction ; ceci présente de plus l'avantage de constituer une atmosphère non oxydante, de telle manière que l'on diminue le foncement de la couleur du polymère.

Particulièrement lorsque le produit doit être un polymère, il y a souvent avantage à effectuer les derniers stades du procédé sous pression réduite.

Particulièrement dans le cas où le composé

[1.321.624]

éliminé dans la réaction est un mercaptan (et particulièrement un thiophénol) ou un phénol portant un ou des substituants et quand l'amine prenant part à la réaction est moins basique que l'ammoniac, on peut appliquer le procédé en présence d'un catalyseur comprenant un composé du zinc, comme décrit dans la demande de brevet français PV n° 863.392 du 30 mai 1961, au nom de la demanderesse, pour : « Procédé de production d'aminos-triazines et de leurs polymères ».

Le procédé de cette invention permet de fabriquer très aisément toute une variété d'aminos-triazines. L'élimination d'hydrogène sulfuré ou de mercaptans (particulièrement de mercaptans aromatiques) et de phénols portant des substituants (particulièrement de méta-crésol et de 2 : 4-dichlorophénol), dans la réaction avec une amine, se fait souvent plus facilement que l'élimination de phénol, de telle sorte que l'on peut effectuer cette réaction à une température plus basse qu'il n'a été possible de le faire jusqu'ici, par exemple comme on l'a décrit dans le brevet français n° 1.278.205 du 4 novembre 1960.

Cette invention fournit en outre comme composés nouveaux des s-triazines répondant à la formule générale (VII) du tableau annexé, dans laquelle  $E^1$  représente  $-SR^1$  ou  $-O Ar^1$ ,  $R^1$  et  $Ar^1$  étant tels qu'ils ont été définis ci-avant;  $W$  est le même que  $E^1$  ou bien représente  $-D^1 (-NA_2)_m$ , formule dans laquelle  $D^1$  est une liaison directe ou bien un groupe de liaison tel qu'il sera défini ci-après, et  $m = 1$  si  $D^1$  est une liaison directe et est au moins égal à 1 si  $D^1$  est un groupe de liaison tel qu'il sera défini ci-après, et  $A$  représente de l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné portant ou non des substituants; et  $X^{11}$  est le même que  $W$ , ou bien représente  $R$ ,  $-OH$ ,  $-NHCOR_1$  ou  $-NHSO_2R_1$ , dans lesquels  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupes hydrocarbonés ou bien hydrocarbonés portant des substituants et  $R$  est un groupe hydrocarboné ou hydrocarboné portant des substituants, autre qu'un groupe alkyle ou un groupe hydrocarboné halogéné.

Lorsque  $D^1$  est un groupe de liaison, ce peut être un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique ou un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique portant des substituants, de valence  $m + 1$ , ou un groupe de formule  $-N-D-$  ou moins préférablement  $-O-D-$  ou

|  
A

$-S-D-$ , dans lesquels  $A$  est tel qu'il a été défini plus haut et  $D$  est un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique ou un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique portant des substituants, et dont la valence est  $m + 1$ .  $D^1$  est de préférence un groupe de formule  $-N-D-$ .

|  
A

Dans les nouveaux composés selon l'invention,

les groupes  $A$ ,  $m$  et  $D$  sont de préférence tels qu'on les a indiqués dans le cas des s-triazines à utiliser comme réactifs, dans le procédé de cette invention. Si le constituant  $E^1$  est  $-SR^1$  ou  $-O Ar^1$ , les groupes  $R^1$  ou  $Ar^1$  sont de préférence tels qu'ils ont été décrits plus haut.

Lorsque le constituant  $X^{11}$  représente  $R$ , il est commode que  $R$  soit un radical phényle, ou phényle portant des substituants.

Cette invention fournit en particulier de nouveaux composés répondant aux formules (VIII) et (IX) du tableau annexé, qui forment des polymères par auto-condensation, et des composés répondant aux formules (X) et (XI) du tableau annexé, qui forment des polymères par réaction avec des diamines. Dans les nouveaux composés représentés par ces quatre dernières formules,  $R$ ,  $R^1$  et  $Ar^1$  sont tels qu'ils ont été définis plus haut. Ces composés sont à même de prendre part à la réaction du procédé de l'invention; on en a donné plus haut des exemples particuliers.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

*Exemple 1. — Préparation de 2-amino-4-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine.*

A une solution de 4 g de 2-amino-4-chloro-6-phényl-s-triazine dans 60 ml d'acétone, on ajoute une solution de 2,1 g de métacrésol et de 1,5 g d'hydroxyde de sodium dans 60 ml d'eau. On chauffe le mélange résultant, tout en l'agitant. A mesure que l'acétone s'évapore il se forme un précipité. On le recristallise dans un mélange de 3 parties de méthyl-éthyl-cétone et de 2 parties d'éther de pétrole (bouillant entre 60 et 80 °C). Le produit final pèse 2,8 g, il fond à 145 °C, et son analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N	Cl
Trouvé, %.....	68,8	5,3	20,2	< 0,1
Calculé pour $C_{16}H_{14}ON_4$ ..	69,0	5,0	20,2	-

Ceci concorde avec la structure du composé indiqué dans le titre de cet exemple.

*Exemple 2. — Auto-condensation de la 2-amino-4-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine.*

On chauffe un échantillon du produit de l'exemple 1 dans un courant d'argon à 230 °C, jusqu'à ce que le dégagement de méta-crésol cesse. On obtient un produit solide dont le point de fusion est supérieur à 280 °C et dont l'analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N
Trouvé, %.....	62,1	4,1	33,9
Calculé pour $(C_8H_6N_4)_n$ .....	63,5	3,5	33,0

Ceci convient pour un polymère ayant le motif périodique représenté par la formule (XII) du tableau annexé.

Quand on mélange un autre échantillon du

produit de l'exemple 1 avec 0,1 % de son poids d'acétate de zinc (préparé en séchant le dihydrate à 105 °C), on observe que le méta-crésol commence à distiller à 205 °C. Le produit est similaire.

**Exemple 3.** — Préparation de 2 : 4-bis-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine.

A une solution acétonique de 11,3 g de 2 : 4-dichloro-6-phényl-s-triazine, on ajoute goutte à goutte en l'espace d'une heure, une solution de 100 ml d'eau contenant 16,3 g de 2 : 4-dichlorophénol et 4,0 g d'hydroxyde de sodium. On chauffe le mélange résultant, tout en l'agitant. A mesure que l'acétone s'évapore, il se forme un précipité. On le recristallise dans de l'éther de pétrole (bouillant entre 100° et 120 °C). Le produit final pèse 21,2 g (rendement 76 %), il fond à 145 °C et son analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N	Cl
Trouvé, % .....	52,6	2,7	9,1	29,4
Calculé pour $C_{21}H_{11}N_3O_2Cl_4$ ..	52,6	2,3	8,8	29,6

**Exemple 4.** — On chauffe à 220 °C pendant deux heures en atmosphère d'argon un mélange de 2,93 g de 2 : 4-bis-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine et de 0,72 g d'hexaméthylène-diamine (teneur en eau 0,97 %), ceci sous la pression atmosphérique, puis à la même température sous vide pendant trente sept heures de plus, en utilisant une pompe à vide rotative. On prélève des échantillons au bout de six et de vingt-deux heures. Le tableau ci-dessous montre les points de ramollissement, les viscosités à l'état fondu et les poids moléculaires des deux échantillons et du produit final :

Durée	Point de ramollissement	Viscosité à l'état fondu	Poids moléculaire
heures		poises	
6.....	188-190°C	$1,28 \times 10^5$	5 080
22.....	188-190°C	$6,5 \times 10^5$	11 300
37.....	Non mesuré	$11,5 \times 10^5$	14 800

La composition gravimétrique du produit final est la suivante :

	C	H	N	Cl
Trouvé, % .....	66,6	7,1	26,0	0,48
Calculé pour $(C_{15}H_{10}N_4)_n$ ..	66,9	7,2	25,9	0,00

(On a déterminé les poids moléculaires en prenant la teneur en chlore comme résultat de l'analyse des groupes terminaux).

Ces valeurs concordent avec celles d'un polymère dont les motifs périodiques ont la structure représentée par la formule (XIII) du tableau annexé.

**Exemple 5.** — Préparation et auto-condensation de la 2-amino-4-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine.

A une solution acétonique de 19 g de 2-amino-4-chloro-6-phényl-s-triazine, on ajoute une solution, dans 100 ml d'eau, de 15 g de 2 : 4-dichlorophénol et de 3,7 g d'hydroxyde de sodium. On chauffe le mélange résultant, tout en l'agitant. A mesure que l'acétone s'évapore, il se forme un précipité. On le recristallise dans un mélange de 3 parties de méthyl-éthyl-cétone et de 2 parties d'éther de pétrole (bouillant entre 60° et 80 °C). Il n'est pas possible de déterminer le point de fusion du produit, car ce produit subit une auto-condensation en fondant à 210°-215 °C environ. L'analyse gravimétrique du produit est la suivante :

	C	H	N	Cl
Trouvé, % .....	52,4	3,7	21,3	19,0
Calculé pour $C_{15}H_{10}N_4Cl_2O$ ..	53,6	3,6	16,7	21,2

Quand on chauffe le produit sous vide à 280 °C pendant six heures, il dégage du 2 : 4-dichlorophénol et il fournit un produit polymère dont la teneur en chlore est de 1,5 %.

**Exemple 6.** — Préparation et auto-condensation de la 2-amino-4-phénylthio-6-phényl-s-triazine.

A une solution de 2-amino-4-chloro-6-phényl-s-triazine dans 50 ml d'acétone, on ajoute une solution de 2,6 ml de thiophénol et de 1 g d'hydroxyde de sodium dans 50 ml d'eau. On chauffe le mélange résultant tout en l'agitant. A mesure que l'acétone s'évapore, il apparaît un précipité blanc; on le recueille sur un filtre et on le sèche. Par chauffage à 265 °C, il se dégage du thiophénol et il se forme un polymère dont l'analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N
Trouvé, % .....	63,6	4,0	32,7
Calculé pour $(C_9H_6N_4)_n$ ..	63,5	3,5	33,0

Ceci correspond à un polymère dont le motif périodique répond à la formule (XII) du tableau annexé (le motif périodique du polymère de l'exemple 2 répond lui aussi à la formule (XII) du tableau annexé).

**Exemple 7.** — On chauffe progressivement un mélange de 1,5 g de 2 : 4-dithio-6-phényl-s-triazine, de 0,78 g (quantité stœchiométrique) d'hexaméthylène-diamine et de 0,002 g d'acétate de zinc (préparé en déshydratant le dihydrate à 105 °C). A 160 °C il se produit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Il reste une substance polymère dont l'analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N	S
Trouvé, % .....	64,5	6,9	25,5	< 0,5
Calculé pour $(C_{12}H_{10}N_4)_n$ ..	66,9	7,2	25,9	—

Ces valeurs conviennent pour un polymère dont le motif périodique, comme celui du polymère de l'exemple 4, répond à la formule (XIII) du tableau annexé.

**Exemple 8.** — On mélange, et on chauffe à 160 °C

[1.321.624]

sous atmosphère d'argon, un mélange de 0,90 g de 2 : 4-dithio-6-hydroxy-s-triazine monohydratée (teneur en soufre 33,5 %, à comparer avec le pourcentage théorique de 35,8 %) et de 0,58 g d'hexaméthylène-diamine. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On élève progressivement la température jusqu'à 190 °C et on la maintient à cette valeur pendant une heure. Le produit est un solide infusible. Un échantillon, chauffé dans l'air à 200 °C, ne montre pas de perte de poids en quelques heures. Il est insoluble dans les solvants organiques courants et dans l'eau, mais il est gonflé par l'eau jusqu'à consistance caoutchouteuse. Son analyse gravimétrique est la suivante :

	C	H	N	S
Trouvé, %	45,0	7,1	25,0	2,1
Calculé pour (C <sub>3</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O) <sub>n</sub>	51,5	7,6	33,3	0,0

#### RÉSUMÉ

A. Procédé de production d'amino-s-triazines, caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons.

1° On fait réagir de l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire avec une s-triazine portant, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle de la s-triazine, un ou plusieurs groupes ayant pour formules : -SH, -SR<sup>1</sup> ou -O Ar<sup>1</sup> dans lesquelles R<sup>1</sup> est un groupe hydrocarboné ou hydrocarboné portant des substituants, et Ar<sup>1</sup> est un groupe aryle portant des substituants

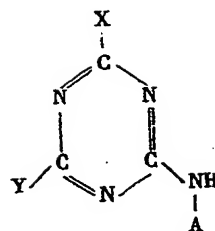
2° La s-triazine servant de produit de départ porte, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle de la s-triazine, un ou plusieurs groupes de formule -SR<sup>1</sup>, et le groupe -SR<sup>1</sup> est un groupe arylthio portant ou non des substituants.

3° La s-triazine porte, chacun étant relié à un atome de carbone du cycle de la s-triazine, un ou plusieurs groupes de formule -O Ar<sup>1</sup>, et le groupe aryle Ar<sup>1</sup>, porte comme substituants un ou plusieurs groupes alkyle ou de l'halogène difficilement remplaçable.

4° Le groupe Ar<sup>1</sup> est un groupe méta-crésyle ou 2 : 4-dichlorophényle.

5° On fait réagir une ou plusieurs amines ayant pour formule : AHN-D (-NHA)<sub>m</sub> (dans laquelle m est au moins égal à 1, A est un groupe hydrocarboné ou hétérocyclique portant ou non des substituants, les groupes A étant au choix identiques ou différents, et D est un radical hydrocarboné ou hétérocyclique, portant ou non des substituants, et de valence m + 1) avec un cycle s-triazinique portant, reliés aux atomes de carbone du cycle hétérocyclique, au moins deux groupes -SH, -SR<sup>1</sup> ou -O Ar<sup>1</sup>, dans lesquels R<sup>1</sup> et Ar<sup>1</sup> sont tels qu'ils ont été définis plus haut.

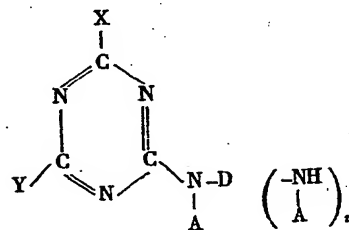
6° On forme un polymère en faisant réagir un composé de formule générale :



(dans laquelle A est tel que défini sous 5°), X représente H, R, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, -OH, -OR<sub>1</sub>, -NHCOR ou NHSO<sub>2</sub>R, avec R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentant des groupes hydrocarbonés substitués ou non, et Y représente -SH, -SR<sup>1</sup> ou -O Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> et Ar<sup>1</sup> étant comme défini ci-dessus), avec lui-même ou avec d'autres composés répondant à la même formule générale.

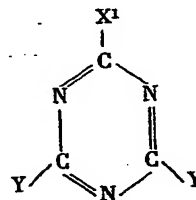
B. Procédé de production d'un polymère, caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons :

7° On fait réagir un composé ayant pour formule :



(dans laquelle A, D, m, X et Y sont tels qu'il ont été définis plus haut), avec lui-même ou avec un ou plusieurs autres composés répondant à la même formule générale.

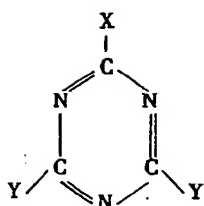
8° On fait réagir, dans des conditions de formation d'un polymère, une ou plusieurs amines de formule AHN-D (-NHA)<sub>m</sub>, avec une ou plusieurs s-triazines ayant pour formule :



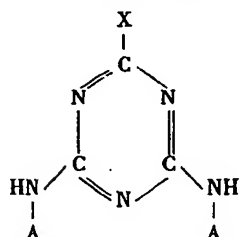
dans laquelle X<sup>1</sup> est le même que Y ou que X, X et Y étant tels qu'ils ont été définis plus haut.

9° m est égal à 1.

10° On forme un polymère en faisant réagir au moins un composé de formule :



avec au moins un composé ayant pour formule :



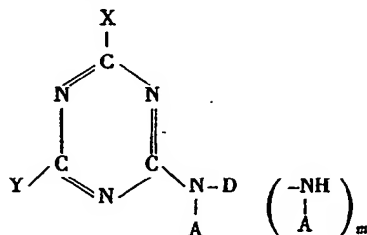
dans laquelle A, X et Y sont tels que définis ci-dessus.

11° Le symbole X représente H, R ou OR<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> étant un groupe alkyle contenant jusqu'à 6 atomes de carbone et R étant un groupe alkyle contenant jusqu'à 6 atomes de carbone ou étant un groupe aryle ou un groupe hydrocarboné halogéné.

12° Le symbole X représente OH et le symbole Y représente -SH.

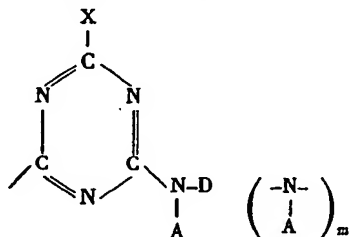
C. A titre de produits industriels :

13° Une amino-s-triazine ayant pour formule :



dans laquelle m A, D, X et Y sont tels qu'ils ont été définis sous (A, 5° et 6°), chaque fois qu'elle est produite par un procédé tel que décrit sous A ou sous B.

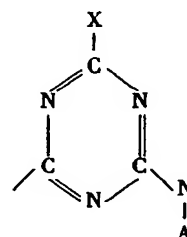
14° Un polymère constitué par une succession de motifs périodiques ayant pour formule générale :



dans laquelle A, D et m sont tels qu'ils ont été définis ci-dessus, chaque fois qu'ils sont produits

par un procédé tel que défini sous A ou sous B.

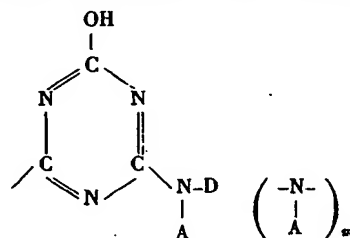
15° Des polymères constitués par une succession de motifs périodiques ayant pour formule :



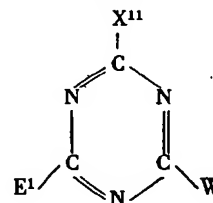
chaque fois qu'ils sont produits par un procédé tel que défini sous A ou B.

D. A titre de produits industriels nouveaux :

16° Un polymère constitué par une succession de motifs périodiques ayant pour formule générale :



17° Des s-triazines ayant pour formule générale :



dans laquelle E<sup>1</sup> représente -SR<sup>1</sup> ou -O Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, et Ar<sup>1</sup> étant tels qu'ils ont été définis ci-dessus; W est le même que E<sup>1</sup> ou bien représente -D<sup>1</sup> (-NA<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, formule dans laquelle D<sup>1</sup> est une liaison directe ou un groupe de liaison tel qu'il a été défini plus haut, et m est égal à 1 si D<sup>1</sup> est une liaison directe et il est au moins égal à 1 si D<sup>1</sup> est un groupe de liaison tel qu'il a été défini ci-dessus; et A est de l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné renfermant ou non des substituants; et X<sup>11</sup> est le même que W, ou bien représente R, -OH, -NHCOR<sub>1</sub> ou -NHSO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, dans lesquels R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupes hydrocarbonés ou hydrocarbonés portant des substituants, et R est un groupe hydrocarboné ou hydrocarboné portant des substituants autre qu'un groupe alkyle ou qu'un groupe hydrocarboné halogéné.

18° La 2 : 4-di-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine.

19° La 2 : 4-di-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine.

20° La 2 : 4-di-phénylthio-6-phényl-s-triazine.

21° La 2-amino-4-métacrésoxy-6-phényl-s-triazine

[1.321.624]

22° La 2-amino-4-(2 : 4-dichlorophénoxy)-6-phényl-s-triazine.  
23° La 2-amino-4-parabromophénoxy-6-phényl-s-triazine.

24° La 2-amino-4-phénylthio-6-phényl-s-triazine.  
25° Les amino-s-triazines chaque fois qu'elles  
sont produites par un procédé tel que décrit sous  
A ou sous B.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINOT & BLUNDELL

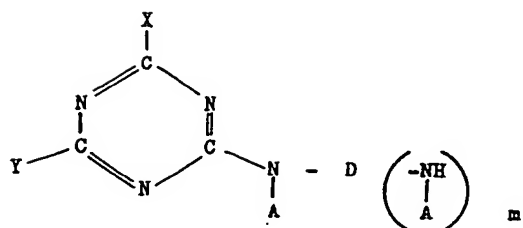
Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).



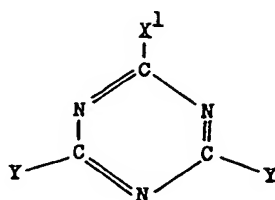
N° 1.321.624

Société dite :  
Imperial Chemical Industries Limited

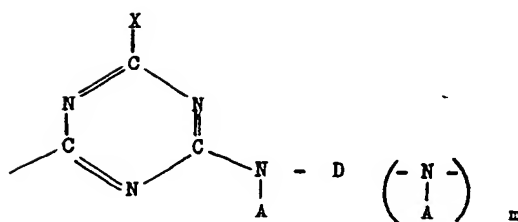
2 planches.



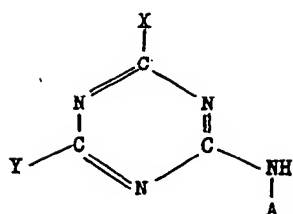
(FORMULE I)



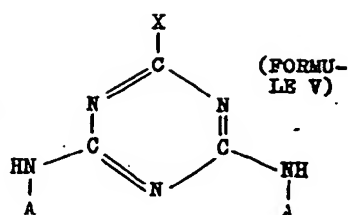
(FORMULE II)



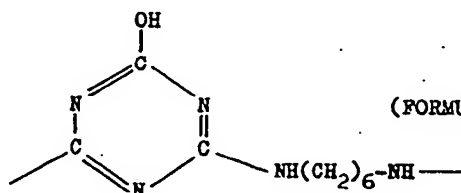
(FORMULE III)



(FORMULE IV)



(FORMULE V)

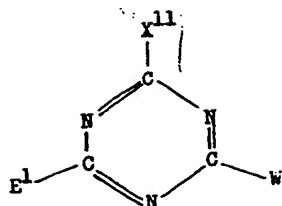


(FORMULE VI)

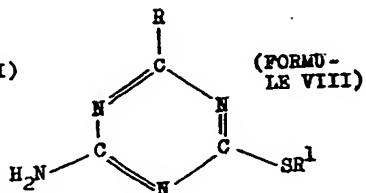
N° 1.321.624

Société dite :  
Imperial Chemical Industries Limited

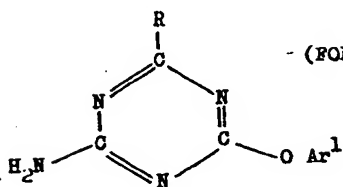
2 planches. - Pl. II



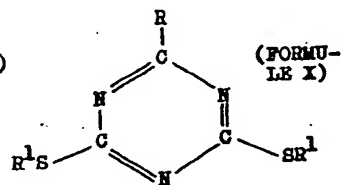
(FORMULE VII)



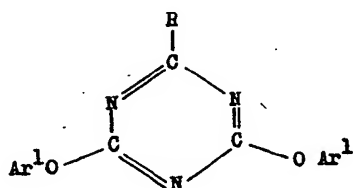
(FORMULE VIII)



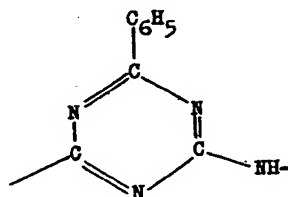
(FORMULE IX)



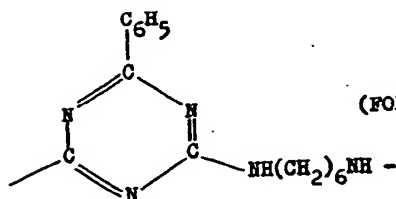
(FORMULE X)



(FORMULE XI)



(FORMULE XII)



(FORMULE XIII)

Tableau (suite)